ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 16 JUILLET 1930.

PRÉSIDENCE DE M. Léon LECORNU.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** s'exprime en ces termes :

Notre section d'Économie rurale, qui venait à peine de se compléter, est de nouveau désemparée.

Alphonse-Théophile Schlœsing, né à Paris le 26 mai 1856, était le fils de Jean-Jacques-Théophile Schlœsing, également membre de la section d'Économie rurale, mort en 1919 à l'âge de 95 ans. Depuis 1903, c'est-à-dire pendant 16 ans, ils siégèrent ici côte à côte. Leurs carrières furent remarquablement semblables. Tous les deux, à leur sortie de l'École Polytechnique, étaient entrés dans le corps des ingénieurs des Manufactures de l'État; tous les deux, à tour de rôle, avaient dirigé l'École d'application et le laboratoire du quai d'Orsay. Ils s'étaient succédé dans la Chaire de Chimie agricole au Conservatoire des Arts et Métiers. Tous les deux, enfin, avaient cru devoir décliner l'honneur de présider nos séances. Le fils, malheureusement, n'a pas hérité de la longévité paternelle, et c'est à 74 ans qu'il est emporté par une cruelle maladie. Ses obsèques ont été, suivant sa volonté, célébrées sans délégation et sans discours.

Son propre fils, tué sur le front de Champagne, l'avait précédé de quinze ans dans la tombe.

Les travaux d'Alphonse-Théophile Schlœsing, presque entièrement consacrés à de difficiles questions de biologie végétale, ont toujours été dominés par le souci de ne rien affirmer sans preuves décisives. Il a débuté par des recherches sur la fixation de l'azote libre par les plantes, recherches effectuées en collaboration avec Émile Laurent, Correspondant de la section d'Économie rurale, mort en 1904.

Hellriegel et Wilfarth avaient annoncé que les légumineuses possèdent la précieuse faculté de puiser dans l'atmosphère des quantités d'azote souvent considérables, et que cette absorption est due à des microbes vivant sur les racines, où leur présence se manifeste par des nodosités particulières. Cette conclusion reposait sur la comparaison des quantités d'azote contenues dans les graines, dans les récoltes et dans le sol, au début et à la fin des expériences; mais on devait se demander s'il s'agissait là d'azote libre ou bien de composés nitreux existant dans l'air ambiant. Pour trancher la question il fallait, comme le fit notre confrère, opérer en vase clos, en fournissant à la plante de l'oxygène et de l'azote purs, avec la dose convenable d'acide carbonique. L'azote disparu du mélange gazeux fut exactement retrouvé dans la plante. A titre de contrôle, on vérifia qu'un sol témoin, sans culture, ne fixait pas d'azote. Ce beau travail nécessita tout un ensemble de dispositifs et de procédés nouveaux. Il a démontré définitivement que les légumineuses sont capables de se procurer dans l'atmosphère de l'azote existant à l'état libre, et, de plus, que certaines algues possèdent la même propriété.

Par une méthode analogue, Schlœsing, en faisant vivre des plantes en vase clos, a étudié les variations pondérales de l'oxygène et de l'acide carbonique enfermés avec elles. Il a vu, notamment, que la quantité d'oxygène gagnée par la plante dépasse celle qu'elle a pu se procurer par échange gazeux ou par assimilation d'eau, le surplus provenant des sels contenus dans le sol. D'autre part, la plante dégage, en volume, plus d'oxygène qu'elle n'absorbe d'acide carbonique.

On croyait, avant Schlœsing, que les phosphates du sol, fort peu solubles, ne sont d'aucune utilité pour les plantes, et que seul le superphosphate ajouté par les cultivateurs est capable de fournir l'acide phosphorique indispensable. Il a montré qu'en réalité la circulation incessante de l'eau suffit pour amener aux racines, sans addition de superphosphate, des quantités d'acide phosphorique qui ne sont nullement négligeables. Par un mécanisme analogue, les plantes utilisent les quantités infimes de potasse qui se trouvent dans le sol.

Mentionnons, sans pouvoir tout citer, des études sur la combustion lente et la nitrification du fumier; sur le grisou, considéré comme produit de la décomposition lente des matières végétales; sur la présence de l'azote et de l'argon dans le sang; sur la séparation de deux sels ayant un ion commun, etc. Signalons aussi divers travaux intéressant spécialement les Manufactures de l'État; entre autres : le dosage du phosphore libre dans le sesquisulfure de

phosphore découvert par Georges Lemoine et servant à la fabrication des allumettes; la discussion des conditions dans lesquelles s'opère la fermentation du tabac; le perfectionnement de l'obtention industrielle de produits riches en nicotine destinés à l'horticulture et au traitement de la gale des moutons.

En ouvrant notre séance du 10 février 1919, le président, M. Guignard, prononçait les paroles suivantes :

« Nulle part la disparition de M. Schlœsing ne sera ressentie plus profondément que dans notre Académie, où l'on savait apprécier, tout autant que sa science, l'affabilité de son caractère, la bonté de son cœur, la droiture de son esprit et, pour tout dire en un mot, la haute valeur morale de sa personne. Il emporte l'estime, l'affection et l'admiration de tous ceux qui l'ont connu. »

Il s'agissait alors du père; mais ce bel éloge convient, sans changer un seul mot, à la mémoire du fils.

Au nom de l'Académie, j'adresse à la famille de notre regretté confrère l'expression de notre vive sympathie dans ces tristes circonstances.

ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur le courant électrique vertical atmosphérique*. Note [1] de M. **Ch. Maurain**, Mlle **G. Homery** et M. **G. Gibault**.

Sous l'action du champ électrique atmosphérique les ions de l'atmosphère prennent un mouvement général, les positifs dans la direction du champ, les négatifs dans la direction inverse. Le flux total constitue ce qu'on appelle le courant électrique vertical atmosphérique. Son intensité i est donnée par la formule

$$i = F(\lambda + \lambda'),$$

F représentant le champ électrique, λ et λ' les conductibilités correspondant aux ions positifs et négatifs. Ce courant est, comme le champ, dirigé généralement vers le bas; à l'Observatoire du Val-Joyeux, où ont été faites les mesures rapportées plus loin, la direction est vers le haut pendant 11 pour 100 du temps.

Depuis 1923, le champ électrique est enregistré de manière continue au

(1) Séance du 7 juillet 1930.

Val-Joyeux, et les conductibilités λ et λ' sont mesurées 3 fois par jour, à 9^h, 13^h et 17^h, sauf une interruption en 1926 pendant les mois de juillet, août et septembre.

A l'aide des valeurs de $\lambda + \lambda'$ et de la valeur de F au même moment, on a calculé les valeurs du courant vertical i correspondant à toutes les mesures de conductibilité des six années 1924-1929. Le champ et la conductibilité variant continuellement, il en est de même du courant vertical; cependant, comme les variations du champ et de la conductibilité sont généralement, en gros, inverses, le courant vertical est un élément moins variable que les deux précédents.

Dans les tableaux qui suivent sont données les valeurs moyennes mensuelles du courant vertical i en unités E. S. Le Tableau I est établi avec seulement les valeurs positives (c'est-à-dire correspondant à un courant vers le bas); le Tableau II est établi avec toutes les valeurs, c'est-à-dire que les moyennes sont des moyennes algébriques (correspondant à un flux résultant vers le bas).

TABLEAU I. — *Valeurs positives.*

	Janv.	Fév.	Mars.	Avril.	Mai.	Juin.	Juill.	Août.	Sept.	Octob.	Nov.	Déc.	Année.
1924...	$3{,}19.10^{-7}$	2,70	3,56	4,57	4,77	5,19	6,51	6,31	4,83	5,22	5,38	4,43	4,72
1925...	3,49	5,26	3,31	4,56	4,91	3,34	5,62	7,41	5,64	4,81	4,03	4,80	4,77
1926...	4,21	4,54	3,83	3,94	3,86	3,43	–	–	–	3,70	5,79	3,01	–
1927...	3,79	4,06	3,84	3,11	3,45	4,82	4,22	6,50	5,13	4,13	2,97	3,03	4,03
1928...	4,10	4,20	5,40	8,44	3,30	4,79	3,39	4,39	3,77	5,39	3,97	3,57	4,59
1929...	2,79	4,16	3,67	3,24	2,98	3,61	3,94	4,89	3,43	4,31	5,49	4,49	3,91
Moy....	3,59	4,15	3,94	4,64	3,88	4,20	4,74	5,90	4,56	4,76	4,37	4,06	

TABLEAU II. — *Valeurs algébriques.*

	Janv.	Fév.	Mars.	Avril.	Mai.	Juin.	Juill.	Août.	Sept.	Octob.	Nov.	Déc.	Année.
1924...	$2{,}77.10^{-7}$	1,41	2,78	3,06	3,48	4,65	5,51	6,03	4,29	4,43	4,08	2,79	3,77
1925...	2,31	2,06	1,16	3,10	2,30	3,01	5,04	5,55	5,64	4,11	2,13	3,87	3,36
1926...	3,86	2,37	3,43	3,12	3,00	2,72	–	–	–	3,20	4,96	2,53	–
1927...	3,21	2,93	1,04	2,00	3,23	2,76	3,01	4,95	4,58	3,06	2,79	2,32	2,99
1928...	3,88	3,40	2,50	4,76	1,91	3,35	3,39	3,81	3,60	3,78	3,72	2,55	3,42
1929...	1,09	3,33	2,75	2,18	1,72	3,31	1,62	4,83	3,24	3,23	3,70	2,88	2,84
Moy....	2,85	2,68	2,28	3,04	2,44	3,30	3,71	5,03	4,27	3,72	3,28	2,87	

Les moyennes générales sont, pour les valeurs positives $4{,}40.10^{-7}$ E. S. et pour l'ensemble des valeurs, positives et négatives, $3{,}28.10^{-7}$. C'est un débit très faible, correspondant respectivement à $1{,}48.10^{-6}$ et $1{,}09.10^{-6}$

ampère par kilomètre carré ; mais il est général et continuel ; pour toute la France, le débit positif vers le sol est environ 0,8 ampère, et le débit algébrique moyen 0,6 ampère ; pour toute la Terre, en supposant au courant vertical la même valeur moyenne que dans la campagne parisienne, cela ferait environ 760 et 570 ampères ; il est intéressant de rappeler qu'on arrive à un débit moyen du même ordre de grandeur que le précédent pour les coups de foudre, d'après les évaluations de la quantité d'électricité mise en jeu dans ces décharges orageuses faites par plusieurs physiciens et en particulier par C. T. R. Wilson, et les statistiques (difficiles) des coups de foudre.

D'après les tableaux ci-dessus, le courant vertical présente un maximum pendant l'été. Parmi les deux facteurs dont il dépend, le champ électrique est maximum en hiver, et la conductibilité en été ; c'est donc la variation de la conductibilité qui l'emporte. Il en est d'ailleurs généralement ainsi, sauf quand le champ électrique atteint des valeurs exceptionnellement fortes en présence de nuages orageux ; par exemple le courant électrique est, comme la conductibilité, généralement plus fort par temps clair que par temps couvert, ce qui correspond à une proportion plus forte du nombre des petits ions très mobiles par rapport au nombre des gros ions peu mobiles.

M. **J.-B. Charcot** fait hommage à l'Académie de son *Rapport préliminaire sur la campagne du « Pourquoi-Pas ? »*.

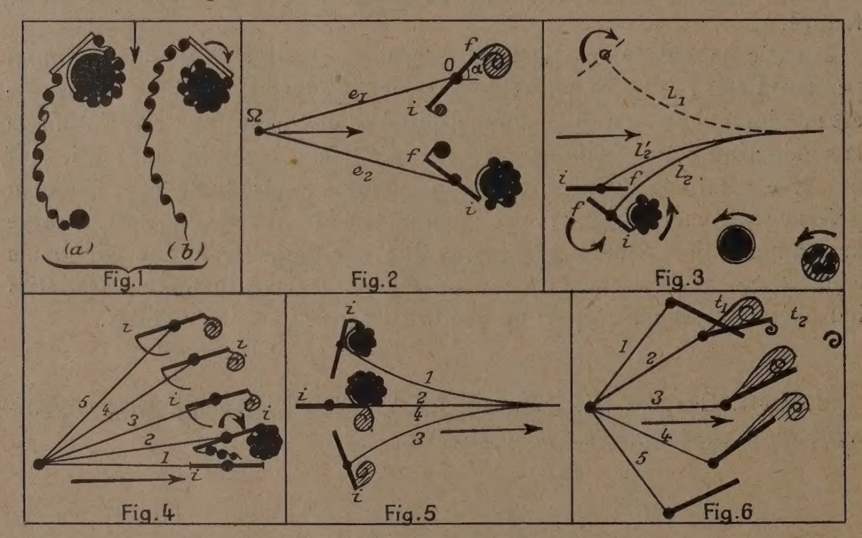
CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Paul-Louis Mercanton. *Les variations périodiques des glaciers des Alpes suisses*. Cinquantième rapport — 1929.

HYDRODYNAMIQUE EXPÉRIMENTALE. — *Sur quelques expériences d'auto-oscillation et d'autorotation de plaques immergées.* Note (1) de MM. **J. Courrègelongue** et **H. Maugein**, présentée par M. Brillouin.

L'un de nous a signalé (2) la dissymétrie que présente le sillage d'un plan déplacé obliquement dans un fluide (*fig.* 1, *a*). Déplaçons une plaque mince dans son plan, puis, tout en continuant la translation, imprimons-lui un mouvement rapide de rotation autour de son grand axe (*fig.* 1, *b*). Le



volume tourbillonnaire important du bord d'attaque persiste pour des incidences supérieures à 90°, et ne quitte la plaque que pour une rotation voisine de 180°. C'est le sillage type des plaques en autorotation que nous avons étudié sur des plaques rectangulaires mobiles autour de leur grand axe, immergées verticalement dans une rivière (la Leyre), parallèlement au courant et abandonnées sans impulsion.

Si les pivots, autour desquels tourne la plaque, reposent sur des supports fixes, nous n'obtenons pas d'autorotation. Au contraire :

a. Faisons porter l'axe OO′ de la plaque par un équipage compensé qui peut tourner lui-même autour d'un axe ΩΩ′ parallèle à OO′. Immergée dans le courant, la plaque éprouve un mouvement alternatif de rotation

(1) Séance du 23 juin 1930.
(2) *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 362.

autour de OO′; en même temps l'équipage oscille entre les deux positions extrêmes e_1 et e_2 (*fig.* 2). Quand l'équipage passe de e_1 en e_2, la plaque tourne en sens inverse des aiguilles d'une montre (pour notre figure). Pendant cette rotation, le bord i de la plaque donne naissance à un volume tourbillonnaire intense qui abandonne la plaque au moment de l'arrêt brusque en e_2. Le bord f au contraire étire une chaîne de fins tourbillons adjoints qui s'enroule partiellement en un volume tourbillonnaire bien moindre que le précédent, au moment de l'arrêt. Le courant général ayant entraîné les tourbillons formés, l'équipage revient en e_1 pendant que la plaque subit un mouvement de rotation de sens inverse du précédent et donne naissance à un sillage symétrique de celui que nous venons de décrire. L'angle α que fait la plaque avec la direction du courant au moment de l'arrêt diminue avec le diamètre de la plaque. Nous obtenons ainsi une auto-oscillation saccadée, très violente.

b. A la fin d'une oscillation, en e_2 par exemple, ramenons l'équipage mobile vers sa position moyenne. Le mouvement de rotation de la plaque, qui vient de subir un arrêt brusque, reprend toujours dans le même sens, mais avec une lenteur remarquable. Durant cette phase où l'angle d'incidence de la plaque est faible, on n'observe pas la formation d'un nouveau sillage à l'arrière du bord d'attaque. Dès que la plaque présente au courant son autre face, la rotation s'accélère, l'équipage revient vivement en e_2 et le sillage déjà décrit se reforme. Donnons une nouvelle impulsion à l'équipage, le cycle recommence. Nous entretenons ainsi la rotation.

c. Pour donner à l'équipage la force de rappel nécessaire à l'entretien de la rotation, nous l'avons fixé à l'extrémité d'une lame souple l. Dès l'abandon de la plaque dans le courant, l'équipage oscille 2 ou 3 fois entre les positions l_1 et l_2 (*fig.* 3), mais brusquement l'autorotation se déclenche. La lame reste alors fléchie dans le même sens, en l_2 par exemple, et oscille entre deux positions voisines l_2 et l'_2 pendant que la plaque subit un mouvement de rotation discontinu, mais toujours de même sens. Le sillage présente les mêmes caractères que dans l'expérience précédente, mais le volume tourbillonnaire du bord i est si violent qu'on ne distingue plus l'enroulement partiel voisin du bord f. La fréquence de la rotation croît avec la vitesse du courant et décroît quand le diamètre de la plaque augmente. Il arrive parfois que la plaque ne peut atteindre la position où elle serait parallèle au courant. L'équipage oscille alors, vient en l_1 où l'autorotation se déclenche à nouveau, mais avec un sens de rotation inverse du précédent.

d. On peut faire jouer à la pesanteur le rôle de force de rappel, il suffit,

avec le dispositif du paragraphe *a* de placer l'axe $\Omega\Omega'$ horizontalement. L'autorotation se déclenche aussitôt, avec un seul sens possible de rotation. Avec les plaques de faible largeur, la force de rappel nécessaire est si petite qu'une légère inclinaison de l'axe $\Omega\Omega'$ suffit pour entretenir l'autorotation. La plaque prend alors successivement les positions 1, 2, 3, 4, 5, ... (*fig.* 5) en tournant toujours dans le même sens; puis l'équipage revient vers la position moyenne, la plaque effectuant des auto-oscillations. Ce va-et-vient se poursuit avec alternance de l'autorotation et de l'auto-oscillation.

e. Rapprochons les pivots OO', qui figurent l'axe de rotation, de l'un des bords de la plaque. Utilisons l'équipage à lame flexible. Pour un très faible déplacement de l'axe, on obtient encore l'autorotation. Pour un déplacement plus grand on a une auto-oscillation entre les positions l_1 et l_2 (*fig.* 5) avec abandon d'un tourbillon aux positions extrêmes par le bord *i*, et à la position moyenne par le bord *f*.

f. Enfin si la plaque est montée en girouette autour d'un de ses bords, et si nous imprimons à l'équipage rigide qui la porte un mouvement alternatif perpendiculaire au courant (exp. de Jacob), dans la première partie de sa course, la plaque donne naissance à un sillage tourbillonnaire t_1, et à une réaction favorable à l'avancement. On note aussi (*fig.* 6) un tourbillon très net t_2 qui se forme au bord extrême, il est dû au pivotement de la plaque sur elle-même. Dans la seconde partie de sa course, le safran, parallèle au courant relatif, ne présente pas de sillage appréciable.

ÉLECTRICITÉ ET OPTIQUE. — *Les ondes stationnaires ultra-sonores rendues visibles dans les gaz par la méthode des stries.* Note [1] de M. **Edgar-Pierre Tawil**, présentée par M. Ch. Fabry.

J'ai déjà signalé des procédés qui permettent de mettre en évidence les ondes stationnaires ultra-sonores produites dans l'air par un cristal piézo-électrique.

J'ai l'honneur de présenter aujourd'hui un nouveau procédé qui permet de voir ou de photographier ces ondes en utilisant les variations d'indice de réfraction d'un gaz aux divers points d'ébranlement.

Une grande lentille de long foyer, achromatique, donne sur un écran l'image d'une fente verticale vivement éclairée par une source lumineuse. L'écran doit avoir des dimensions telles qu'il intercepte exactement l'image et rien qu'elle. L'œil placé en arrière verra dans ces conditions toute la len-

(1) Séance du 30 juin 1930.

tille mais non éclairée à condition toutefois que le milieu traversé par les rayons soit homogène.

Les radiations ultra-sonores sont produites par un cristal piézo-électrique un quartz par exemple convenablement excité sur une de ses fréquences de résonance. En regard de l'une des faces actives du cristal on dispose un réflecteur plan qui permettra au faisceau incident ultra-sonore d'interférer avec le faisceau réfléchi. Le dispositif est placé devant la lentille, le plan du réflecteur parallèle à l'axe de celle-ci. L'œil placé derrière l'écran verra le cristal et son réflecteur se détachant sur le fond obscur de la lentille dont la partie centrale sera bien dégagée.

Si l'écran n'intercepte pas tout le faisceau lumineux on apercevra le cristal en vibration entouré de brillants nuages provoqués par des variations de densité de l'air ayant principalement pour origine l'ultra-son et les effluves dégagés entre le cristal et ses armatures. On règle la position de l'écran et au besoin on modifie sa largeur pour obtenir un champ obscur dans l'espace cristal-réflecteur.

Dans ces conditions on pourra voir, à partir de la face du cristal en vibration, une traînée lumineuse à peu près horizontale de forme parfois irrégulière. Il suffira alors de placer convenablement le réflecteur pour apercevoir les ondes stationnaires ayant l'aspect de franges verticales brillantes sur fond obscur. L'intervalle entre deux franges est fonction de la fréquence à laquelle vibre le cristal et de la vitesse de propagation du son dans l'air. Les nombreuses expériences que j'ai faites ne confirment pas la valeur de la vitesse de propagation que certains auteurs assignent à l'ultra-son. Pour citer un exemple, un cristal vibrant à la fréquence de 92 K. C. donnait des franges espacées de $1^{mm},875$, soit $\lambda = 3^{mm},75$ dans l'air. La vitesse de l'ultra-son était donc dans ces conditions $V = \lambda F = 345^{m}$.

La distance à laquelle on peut placer le réflecteur dépend évidemment de l'amplitude des vibrations du cristal. J'ai pu observer des franges très nettes, le miroir étant à plus de 2^{m} du cristal.

L'usage d'une lunette est pour ainsi dire indispensable quand le foyer de la lentille est long et surtout quand la fréquence de vibration est élevée, car les franges sont alors très fines et rapprochées. La lunette présente également l'avantage d'une mise au point sur différents points de la zone où les ondes interfèrent, et l'on constate qu'elles n'ont pas toujours partout la même apparence. Par ailleurs, il suffit de disposer une plaque sensible à une distance convenable de l'oculaire pour obtenir une photographie de ces franges.

Les trois clichés reproduits ici ont été obtenus dans ces conditions. La figure 1 montre la lentille devant laquelle se trouvent placés, à gauche le quartz débordant légèrement ses armatures, à droite le réflecteur; au centre plusieurs systèmes de franges dus à des réflexions multiples. La figure 2 donne un aspect plus détaillé de ces mêmes franges. Le cristal parallélépipédique de section carrée rend le son fondamental dans la longueur. Cette dimension est normale aux axes optique et électrique, et c'est la face normale à la 3e direction qui émet l'ultra-son. En 3 l'ultra-son est émis par une face normale à l'axe optique du même cristal vibrant sur une harmonique suivant la longueur.



Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

En faisant varier l'orientation du miroir, en dirigeant par exemple le faisceau ultra-sonore sur d'autres surfaces réfléchissantes, ou encore en substituant des miroirs concaves au miroir plan, on obtient une grande variété de figures curieuses très intéressantes à étudier.

J'ai dit que le souffle se manifestait souvent sous une forme irrégulière et il y a lieu d'insister sur cette particularité. Prenons le cas d'une tige de section carrée vibrant longitudinalement suivant sa longueur et plaçons le miroir réfléchissant parallèlement à la face émettant l'ultra-son. Dans ce cas les franges devraient se présenter sous la forme de raies brillantes sans aucune solution de continuité. Or, dans certains cas, on observe à partir de la face émettrice deux ou plusieurs systèmes de franges séparés par des zones obscures horizontales. Tout se passe comme si certaines parties du cristal n'émettaient pas d'ultra-son. En supprimant le réflecteur le phénomène est encore plus net; on ne voit plus de franges mais des pinceaux lumineux en général divergents séparés par des espaces obscurs formant un angle dont le sommet se trouve sur la face émettrice.

En substituant au quartz un résonateur quartz-acier, on peut atteindre

des fréquences relativement très basses et obtenir ainsi des franges espacées de l'ordre du centimètre. La méthode que j'utilise est en somme la méthode des stries, et l'on peut modifier l'expérience en substituant à la lentille un miroir concave. J'envisage qu'en se plaçant dans certaines conditions ce phénomène pourra trouver des applications en télévision.

RADIOACTIVITÉ. — *Présence de l'uranium dans les eaux minérales; Rapport de cet élément avec le radium.* Note (1) de M. **Herculano de Carvalho**, présentée par M. G. Urbain.

I. Ayant eu l'occasion, en collaboration avec M. Charles Lepierre, de procéder à l'étude des eaux de douze sources de la région de Caria (Casteleiro-Portugal), au point de vue radioactif, j'ai profité de cette circonstance pour rechercher dans ces eaux l'uranium par voie chimique.

Les eaux de Caria sont hyposalines, leur résidu fixe ne dépassant pas 90^{mg} par litre; elles appartiennent à la famille des indéterminées, faiblement minéralisées de Bardet (2), ou plutôt au groupe des *eaux radioactives proprement dites* de Piéry et Milhaud (3). L'ensemble remarquable des eaux de Caria est particulièrement riche en radon et en radium dissous; l'une d'elles (Marineto) renferme le poids élevé de $3,4.10^{-11}$ gr de Ra par litre.

La région granitique où les sources jaillissent est abondante en minerais d'uranium; on pouvait donc attribuer leur radioactivité élevée au contact de filons uranifères et il était plausible d'y trouver de l'uranium. Il restait toutefois à établir si la recherche serait positive, en partant de quelques dizaines de litres d'eau et en ayant recours aux réactions les plus sensibles de l'élément considéré (ferrocyanure et eau oxygénée).

Remarquons que les déterminations analytiques de l'uranium dans les eaux ou les dépôts renfermant des sels de radium, en particulier, et dans toutes les eaux, en général, sont très rares. Nous ne connaissons sur la question que les recherches de Loisel (4) dont les conclusions laissent planer le doute. P. Urbain (5) fait justement observer « que les détermi-

(1) Séance du 26 mai 1930.

(2) G. Bardet, *Notions d'Hydrologie moderne*, p. 94, Paris, 1909.

(3) M. Piéry et Milhaud, *Eaux minérales radioactives*, p. 89, Paris, 1924.

(4) Loisel, *Recherche des corps radioactifs dans les eaux minérales* (*Journal de Radiologie*, 4, 1920, p. 247).

(5) P. Urbain, *Origine des eaux radioactives* (*XIIe Congrès International d'Hydrologie*, Lyon, 1927).

nations des quantités d'uranium qui doivent s'y (dans les dépôts) trouver sont extrêmement rares ». Ch. Lepierre [1] a reconnu la présence de cet élément, par voie chimique, à la dose de 1.10^{-8} gr par litre, dans le résidu de 2000 litres de l'eau sulfurée primitive de S. Vicente (Portugal); mais ce dosage n'a pas été complété par celui du radium dissous.

II. Mes essais ont porté sur une quarantaine de litres d'eau de chaque source, privée de radium (entraînement par SO^4Ba). La silice a été éliminée par FH; précipitation du fer, de l'aluminium, du phosphore, du calcium, etc., par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium; précipitation du cuivre, etc., par SH^2 en solution acide. Concentration des solutions et dosage colorimétrique de l'uranium, à l'état de ferrocyanure d'uranyle, plus sensible que la réaction de l'eau oxygénée.

J'ai ainsi reconnu l'uranium dans les cinq eaux étudiées (Lusitana, Milagrosa, Favacal II, Lemeirão e Marineto). La teneur en uranium est de l'ordre de grandeur de 10^{-6} gr. par litre. Une des eaux étudiées, la moins riche en radium dissous (Favacal II), renfermant $0,4.10^{-12}$ gr. de radium par litre et 1.10^{-6} d'uranium, le rapport de Boltwood est égal à 4.10^{-7} et se rapproche ainsi de la valeur qu'on lui attribue généralement pour les minerais ($3,4.10^{-7}$). Mais pour les autres eaux, plus riches en radium, le rapport est beaucoup plus élevé.

III. En dosant l'uranium dans les dépôts de Favacal II j'ai trouvé 0,03 pour 100 d'uranium. Cette eau ayant un résidu de 0,0552 gr/l, si les dépôts avaient la même composition que le résidu, l'eau devrait contenir $1,66.10^{-5}$ d'uranium; comme nous trouvons seize fois moins, c'est qu'il y a eu enrichissement d'uranium dans les dépôts (entraînement des minerais en suspension fine, etc.).

IV. Nous concluons de ces recherches :

1° L'uranium accompagne le radium dissous dans les eaux radioactives proprement dites.

2° Dans le cas des eaux étudiées il n'y a pas de rapport constant entre Ra et U. Dans l'eau de Favacal II la valeur de $\frac{Ra}{U}$ est approchée de celle qu'on trouve pour les minerais portugais; mais cela doit être une simple coïncidence, la solubilité et les réactions des sels d'uranium et de radium pouvant donner lieu à des rapports fort différents.

3° Il semble intéressant que le dosage du radium dissous, qui s'effectue

---

[1] Ch. Lepierre, *Analyse des eaux de S. Vicente*, 1908.

aujourd'hui couramment, soit complété par la recherche et le dosage de l'uranium [1].

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination ébullioscopique de l'affinité relative à la formation de complexe iodure de cadmium-iodure d'ammonium.* Note [2] de M. F. **Bourion** et Mlle O. **Hun**, présentée par M. G. Urbain.

Nous avons étendu au couple iodure de cadmium-iodure d'ammonium l'étude ébullioscopique de la détermination de l'affinité, faite par l'un de nous [3], en collaboration avec M. E. Rouyer, pour Cl^2Cd avec ClK et ClNa, I^2Cd avec IK, puis, par M. Rouyer [4], pour Br^2Cd avec BrK et BrNa.

A cet effet, nous avons mélangé en proportions continues des volumes des solutions non équimoléculaires des deux sels simples, une étude antérieure, faite par M. Rouyer [4], avec les solutions équimoléculaires ayant montré qu'il y avait formation du complexe $[CdI^4]Am^2$.

Quand on mélange un volume $1 - x (x < 1)$ de la solution du sel A_1 à la concentration C_1 au volume x du sel A_2 à la concentration pC_1, la constante d'équilibre k_1 correspondant à la réaction [5]

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 \rightleftharpoons A_1^{n_1} A_2^{n_2}$$

est donnée par la relation

$$k = \frac{C_1^{n_1+n_2-1} p^{n_2-1} [(n_1 p + n_2) x_m - n]^{n_1+n_2}}{n_1^{n_2-1} n_2^{n_1-1} (p-1)^{n_1+n_2-1} [n_2 - (n_1 + n_2) x_m]},$$

où x_m est la valeur de x_1 correspondant à la concentration maximum du complexe, qui se confond ici avec l'écart ébullioscopique maximum (G. Urbain et E. Cornec, puis F. Bourion et E. Rouyer).

---

(1) Ce travail était achevé depuis plusieurs mois quand j'ai eu connaissance du travail du professeur Forjaz, qui de son côté a reconnu l'uranium dans une eau portugaise d'une autre région (Cambres), par spectrogramme, procédé qualitativement excellent, mais qui, du point de vue quantitatif, ne peut, jusqu'à présent, résoudre le problème que je m'étais posé (P. Forjaz, *Rev. de Quimica pura e aplicada*, n° 2, 1929).

(2) Séance du 7 juillet 1930.

(3) F. Bourion et E. Rouyer, *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 598; *Ann. de Chim.*, 10e série, **10**, 1928, p. 182-355.

(4) E. Rouyer, *Ann. de Chim.*, 10e série, **13**, 1930, p. 423-491.

(5) P. Job, *Ann. de Chim.*, 10e série, **9**, 1928, p. 113-199.

Nous avons utilisé quatre séries, où $C_1 = 3M$, et $p = \frac{1}{4}, \frac{1}{6}, \frac{1}{8}$ et $\frac{1}{10}$.

L'élévation de I Am à la concentration 3 M étant 3°,768 et celles de I^2Cd étant respectivement 0°,476, 0°,308, 0°,231 et 0°,185.

Pour $p = \frac{1}{10}$, on a, pour les écarts successifs, calculés par la règle des mélanges, le tableau suivant :

x.	Élev. mél.	Écart.
	°	°
0,40	1,954	0,381
0,45	1,746	0,410
0,50	1,549	0,428
0,55	1,362	0,435
0,60	1,178	0,445
0,675	0,908	0,442
0,70	0,821	0,439
0,725	0,746	0,424
0,75	0,675	0,406
0,775	0,591	0,400
0,80	0,536	0,372

En traçant la courbe correspondante, on trouve le maximum pour $x_m = 0,687$.

En opérant de même, pour les trois autres séries, on a

Conc. I^2Cd.	Conc. I Am.	x_m.	k_1.	k_0.
0,300 M	3 M	0,687	0,057	0,53
0,375	3	0,660	0,064	0,71
0,500	3	0,631	0,058	0,96
0,750	3	0,578	0,051	1,97

k_1 et k_0 correspondant respectivement à la formation des ions complexes CdI^4 et CdI^3. Seul le paramètre k_1 est constant, avec k_1 moyen $= 5,8 \times 10^{-2}$, comme dans le cas de l'iodure de potassium, pour lequel on avait trouvé une constante $k_1 = 6,0 \times 10^{-3}$; l'affinité est donc plus grande dans le cas de l'iodure de potassium que dans le cas de l'iodure d'ammonium; elle est toutefois un peu plus grande, pour le couple I^2Cd-I Am que pour le couple Br^2Cd-BrK, pour lequel $k_1 = 8,3 \times 10^{-2}$ (Rouyer). Si les deux sels sont mélangés, INH^4 à la concentration $\frac{2}{3}$M, et I^2Cd à la concentration $\frac{1}{3}$M, il y a 58 pour 100 des deux sels combinés, alors que dans les mêmes conditions il y en a 78 pour 100 avec IK, et seulement 54 pour 100 dans le cas du couple Br^2Cd-BrK.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude spectrophotométrique de l'ion cupripyridique en solution aqueuse*. Note [1] de MM. **Auméras** et **Tamisier**, transmise par M. V. Grignard.

Quand on ajoute de l'ammoniaque ou certaines bases azotées, en particulier la pyridine, à une solution d'un sel cuivrique, comme le nitrate par exemple, la couleur de la solution vire au bleu foncé. Ce changement de coloration est l'indice de la formation d'un ion complexe.

Il nous a paru intéressant de rechercher l'influence des radicaux hydrocarbonés, soudés à l'azote, sur la stabilité du complexe engendré.

La méthode utilisée porte le nom de Méthode spectrophotométrique, elle a été mise au point par M. P. Job [2] et consiste à mesurer, pour une certaine longueur d'onde, l'absorption de la lumière par des mélanges, à proportions variables, des deux constituants. La longueur d'onde choisie était $\lambda = 0^{\mu},61$.

Nous avons étudié l'absorption de mélanges en proportions quelconques, en empêchant la précipitation de l'hydroxyde de cuivre par adjonction d'un sel à ion commun : le sulfate de pyridine.

L'épaisseur des cuves était déterminée par les conditions optima de nos mesures; ces mesures ont porté :

1° *Sur des solutions équimoléculaires* contenant respectivement : 0,200 mol-gr; 0,100 mol-gr de chacun des constituants simples et 10^{g} de sulfate de pyridine par litre. Dans les deux cas, les courbes d'absorption passent par un maximum correspondant à 80 pour 100 de pyridine et 20 pour 100 de nitrate cuivrique. La réaction devra donc se formuler :

$$Cu^{++} + 4Py \rightleftharpoons |Cu\,Py_4|^{++}.$$

2° *Sur des solutions non équimoléculaires*, ce qui fixe la constante d'équilibre et, par suite, la stabilité du complexe. (Les solutions renfermaient également 10^{g} de sulfate de pyridine par litre de solution,)

La constante est donnée par

$$K = \frac{C_{Cu^{++}} \cdot C^{4}_{Py}}{C_{|Cu\,Py_4|^{++}}} = \frac{\Gamma^{4} p^{3} [x(p+4) - 4]^{5}}{(p-1)^{4}(4-5x)}.$$

---

(1) Séance du 7 juillet 1930.

(2) Nous renvoyons, une fois pour toutes, au Mémoire fondamental de M. P. Job, *Annales de Chimie*, 10e série, 9, 1928, p. 113.

Dans cette formule :

Γ = concentration moléculaire de $(NO^3)^2Cu$ en mol-gr par litre;
Γ' = » de Py en mol-gr par litre;
x = composition maximum et $p = \frac{\Gamma'}{\Gamma}$.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Concentration Γ en $(NO^3)^2Cu$.	Concentration Γ' en Py.	$p = \frac{\Gamma'}{\Gamma}$.	Composition maximum x.	$K_{18°}$.
0,04	0,5	12,5	0,54	$5,7.10^{-4}$
0,02	0,4	20	0,50	$2,1.10^{-4}$
0,02	0,5	25	0,46	$3,4.10^{-4}$
0,01	0,5	50	0,37	$1,2.10^{-4}$

Dans ces conditions, M. P. Job a montré qu'on ne peut pas obtenir la valeur de la constante d'équilibre avec précision, l'ordre de grandeur de cette constante sera :

$$K_{18°} = 3,1.10^{-4}.$$

En résumé, nous avons :

1° Mis en évidence la formation du nitrate cupripyridique;

2° Déterminé sa stabilité : $K_{18°} = 3,1.10^{-4}$;

3° Montré que la stabilité de l'ion cupriazoté $[CuR^4]^{++}$ diminue quand la substitution devient plus grande, ainsi que cela ressort du tableau suivant :

Bases azotées.	K.	Auteurs.
NH^3	$5,0.10^{-10}$	P. Job
$(CH^2-NH^2)^2$	$1,6.10^{-6}$	P. Job
C^5H^5N	$3,1.10^{-4}$	A. et T.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Configuration des molécules dans l'espace* (III); *absorption dans l'ultraviolet des acides* $C^6H^5.(CH^2)^n.COOH$, $C^6H^5.(CH^2)^n.CH.(COOH)^2$ *et des carbures* $C^6H^5(CH^2)^nC^6H^5$. Note (¹) de Mme **Ramart-Lucas** et M. **J. Hoch**, présentée par M. G. Urbain.

La mesure de l'absorption dans l'ultraviolet (jusqu'à 2100 angströms) de monoacides, puis de diacides de la série grasse, a permis d'affirmer que,

(¹) Séance du 7 juillet 1930.

contrairement à ce qui semblait admis, les groupements CH^3, CH^2 sont transparents et, d'autre part, que la courbe d'absorption de composés possédant deux chromophores séparés par un nombre croissant de CH^2 ne se déplace pas toujours dans un même sens, mais se rapproche (périodiquement) de sa forme primitive, ce qui suggère un enroulement de la molécule, la distance absolue des chromophores pouvant diminuer alors qu'un nombre croissant d'atomes les séparent dans la molécule ([1]).

L'influence réciproque des deux chromophores se comprend quand ils sont susceptibles de réagir chimiquement l'un sur l'autre, la modification d'absorption pouvant correspondre à une déformation précédant la réaction possible. Afin de décider si cette explication pouvait être seule envisagée, nous avons étudié l'absorption de substances contenant deux chromophores non susceptibles de réagir l'un sur l'autre. Or nous avons constaté, ici encore, une variation d'absorption qui ne se produit pas toujours dans le même sens à mesure qu'augmente le nombre d'atomes qui séparent les chromophores dans la molécule.

Il est donc établi que deux chromophores peuvent influencer réciproquement leur absorption alors qu'ils ne sont pas capables d'agir chimiquement l'un sur l'autre.

Une interprétation physique de ces faits a été donnée récemment par M. Lucas ([2]), il considère le couplage électrique qui s'exerce entre les résonateurs électroniques portés par les chromophores et montre qu'il est possible d'évaluer l'influence de leur distance et l'ordre de grandeur du déplacement des bandes d'absorption.

On peut au reste concevoir qu'une influence chimique se superpose au couplage électrique.

Notre étude a porté sur les composés :

$$C^6H^5.(CH^2)^n.COOH; \quad C^6H^5.(CH^2)^n.CH.(COOH)^2 \quad \text{et} \quad C^6H^5.(CH^2)^n.C^6H^5.$$

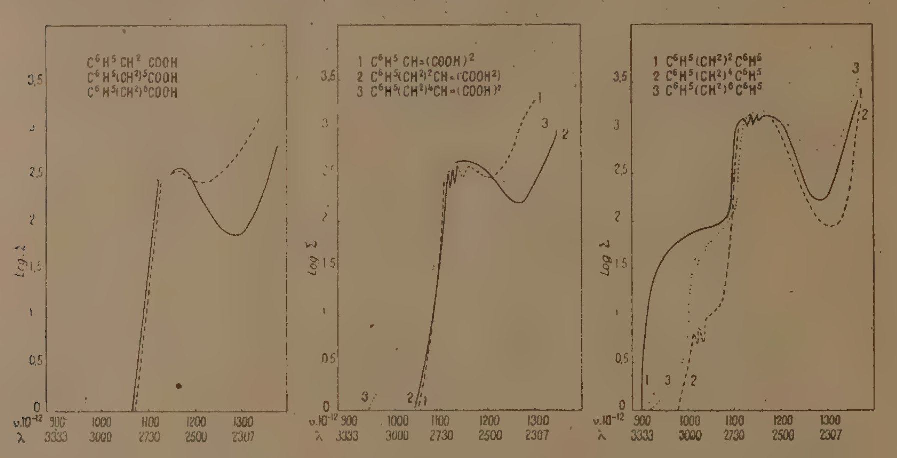
Nous représentons nos mesures par des courbes en adoptant les conventions établies précédemment ([1]). Afin de rendre plus clair l'exposé de ces résultats nous représentons seulement les courbes les plus typiques.

Presque tous les composés ici étudiés étaient déja connus. Nous les avons préparés et purifiés avec le plus grand soin jusqu'à constance

([1]) Mme Ramart-Lucas, Mlle Biquard et M. Grünfeld, *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 1196. — Mme Ramart-Lucas et M. Salmon-Legagneur, *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 915.

([2]) R. Lucas, *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 1497.

optique. L'absorption de quelques-uns de ces corps avait déjà été mesurée mais avec d'autres vues et sans qu'une étude systématique ait été effectuée. Toutes nos mesures ont été faites en solution dans de l'alcool à 98°-99°, la concentration variant de N/10 à N/100.



Si l'on considère l'absorption des acides $C^6H^5.(CH^2)^n.COOH$ et $C^6H^5.(CH^2)^n.CH.(COOH)^2$, on constate que la partie des courbes correspondant aux basses fréquences, ainsi que les maxima, diffèrent peu mais que les minima diminuent graduellement à mesure que un, puis deux, trois, quatre carbones séparent les phényles des carboxyles. Lorsque cinq atomes de carbone séparent ces chromophores, l'allure de la courbe change : elle est reculée vers le visible pour les basses fréquences, la bande d'absorption s'élargit vers le maximum et la valeur du minimum grandit. Le phénomène est tout à fait comparable pour les carbures $C^6H^5.(CH^2)^n.C^6H^5$ ainsi que le montre la figure.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation chromique des cyclanepolyols.* Note [1] de MM. **Sébastien Sabetay** et **Jean Bleger**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La présence de certaines cétones à grand nombre de chaînons dans les glandes animales et de polyones cyclohexaniques telles que l'angustione [2]

[1] Séance du 7 juillet 1930.

[2] B. Gibson, A. Penfold et J. Simonsen, *Journ. chem. Soc.*, 1930, p. 1184.

dans des huiles essentielles nous a amenés à penser que les polyones et les polyolones de la série cyclohexanique mériteraient une étude plus détaillée, les données sur ce sujet étant peu abondantes. Ainsi, par exemple, on ne connaît dans la série des cyclocétones en C^6 ni la dione 1.2, ni les olones 1.3 et 1.4 et à peine les autres polyones. Quant à la dione 1.4, la mieux étudiée de ces substances, elle est encore d'une obtention pénible, ce qui explique que les préparations commerciales atteignent des prix très élevés.

La cyclohexanedione 1.4 (tétra-hydroquinone, para-dicétohexaméthylène) s'obtient par cyclisation de corps aliphatiques ([1]) suivant le schéma :

succinate d'éthyle → éther succinylosuccinique → dione 1.4.

Les divers autres procédés proposés n'ont pas acquis jusqu'à présent une importance pratique. Réduite par l'amalgame de sodium, la cyclohexanedione 1.4 donne la quinite, diol correspondant. L'opération inverse, la déshydrogénation des diols, n'a pas été effectuée jusqu'à présent. Or les diols cyclohexaniques (pyrocatéchite, résorcite, quinite) sont, grâce au procédé d'hydrogénation des diphénols de J.-B. Senderens, des produits commerciaux facilement abordables.

Sans insister sur les diverses variantes de l'oxydation chromique que nous avons appliquées aux trois cyclohexanediols 1-2, 1-3 et 1-4, nous nous limiterons à décrire l'oxydation de la quinite au moyen de l'acide chromique en milieu anhydride acétique :

A une suspension de 25^g de quinite dans 100^{cm^3} d'anhydride acétique, on ajoute goutte à goutte une solution de CrO^3 (excès de 25 pour 100 environ de la théorie) dans l'anhydride acétique en agitant mécaniquement et en refroidissant à l'aide de glace de façon à maintenir la température au voisinage de 15°. Après avoir chassé l'anhydride dans le vide, on ajoute à plusieurs reprises de l'eau qu'on chasse de la même manière. Le résidu pâteux est épuisé à plusieurs reprises par un mélange de chloroforme et d'éther, lequel, chassé au bain-marie à la fin sous vide partiel, laisse un résidu qu'on fait cristalliser dans l'éther sec glacé. Le rendement dépasse 56 pour 100 de la théorie.

La *cyclohexanedione* 1-4 (F = 79°) cristallise en prismes inodores, de saveur fraîche, un peu amère. Elle distille après une sublimation préalable

---

([1]) F. Hermann, *Liebigs Annalen*, **211**, 1882, p. 322. — A. Baeyer et W. A. Noyes, *Berichte der d. chem. Ges.*, **22**, 1889, p. 2170. — A. Baeyer, *Liebigs Annalen*, **278**, 1893, p. 88. — H. Meerwein, *Liebigs Annalen*, **398**, 1913, p. 248.

à 134° sous 21^{mm}. Elle réduit à froid la liqueur cuproammoniacale et le nitrate d'argent ammoniacal, elle brunit sous l'influence des alcalis, elle décolore le permanganate et elle donne des précipités avec les réactifs des cétones. Elle ne donne pas de coloration avec le chlorure de fer. Elle ne fixe pas instantanément le brome en solution chloroformique, mais une fois les premières gouttes absorbées la fixation se poursuit activement avec dégagement de HBr. La *disemicarbazone* (1), cristallisée dans l'alcool, fond à 317-319° (bloc Maquenne), peu soluble dans les solvants organiques usuels; la *dioxime* (2), cristallisée dans l'alcool, à 218-219° (bloc Maquenne); le *tétracétate* à 187-188° (tube capillaire); il se prépare (3) en ajoutant une goutte d'acide sulfurique dans un mélange de 2 parties de dione dissoute dans 15 parties d'anhydride acétique; beaux prismes tabulaires (alcool), insipides et inodores. Les groupements acétylés étant facilement hydrolysables, le tétracétate réagit avec la liqueur cuproammoniacale à chaud, il noircit le nitrate d'argent ammoniacal et brunit la potasse alcoolique. Le dosage des groupements acétylés s'effectue par hydrolyse acide.

L'oxydation chromique des polyols s'effectue par étapes. Ainsi par exemple en ajoutant la quantité de CrO^3 correspondant à un seul oxygène, on obtient un liquide qui semble être l'acétate de la cyclohexanolone 1-4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les oxydes organiques dissociables : transformation de l'oxyrubrène en un isomère non dissociable, l'iso-oxyrubrène*. Note (4) de MM. **Charles Dufraisse** et **Marius Badoche**, présentée par M. Delépine.

En vue d'obtenir des renseignements sur le mode de liaison de la molécule d'oxygène avec la molécule d'hydrocarbure dans l'oxyde dissociable de rubrène, l'oxyrubrène, $C^{42}H^{28}O^2$, nous avons soumis ce corps à l'action

---

(1) Analyse : $0^g,1194$ substance; $38^{cm^3},4$ N (759^{mm}; T = 24°). Trouvé : N 36,91 pour 100; calculé : 37,18. — E. Rimini (*Gazz. chim. ital.*, 46, 1916, p. 119) indique F = 221-222°.

(2) Analyse : 0,1545 substance : $26^{cm^3},9$ N (756^{mm}; T = 26°). Trouvé : N 19,77 pour 100; calculé : 19,72. — A. Baeyer et W.-A. Noyes (*loc. cit.*) indiquent F. 200°.

(3) O. Dimroth, H. Eber et H. Wehr (*Liebigs Ann.*, 446, 1926, p. 142) donnent comme point de fusion 107°.

(4) Séance du 7 juillet 1930.

du réactif de Grignard, RMgX. La réaction est très complexe : plusieurs produits ont été isolés et sont en cours d'étude.

L'un d'eux répond, d'après les analyses et les mesures cryoscopiques, à la même formule $C^{42}H^{28}O^{2}$ que l'oxyrubrène initial : nous l'appelons, à cause de cela, iso-oxyrubrène.

Le réactif magnésien n'est donc intervenu, pour la formation de ce corps, que comme agent d'isomérisation. Il semble même que la transformation soit le fait de la partie minérale du réactif. L'iso-oxyrubrène peut être formé, en effet, et même avec de meilleurs rendements, en substituant à la solution organomagnésienne une solution éthérée d'iodure de magnésium anhydre MgI^{2} : les rendements atteignent alors 88 pour 100.

L'isomérisation par le réactif de Grignard pourrait être due au sel magnésien, MgX^{2} ([1]), qui s'y trouve, soit comme impureté provenant de la préparation, soit au contraire comme partie intégrante, si la constitution des organomagnésiens est celle qu'a proposée Jolibois ([2]), c'est-à-dire $R^{2}Mg, MgX^{2}$.

Le nouveau corps est cristallisé et incolore. Il a deux points de fusion instantanée (bloc Maquenne) : le premier à 167°-168°, avec perte de solvant (une molécule de benzène) puis recristallisation, le second (sans solvant) à 267°-268°.

Il présente une différence essentielle avec son isomère, l'oxyrubrène : il ne dégage pas la moindre trace d'oxygène par chauffage. Non seulement il n'est pas dissociable, mais il est exceptionnellement résistant à la chaleur : il distille inaltéré vers 280°, sous une pression de $\frac{1}{1000}$ de millimètre environ.

Constitution. — Pour déterminer la nature des fonctions chimiques dans lesquelles les deux atomes d'oxygène se trouvaient engagés, le corps a été soumis, à son tour, à l'action du réactif de Grignard. Aucune réaction ne se produit immédiatement : ce n'est que par contact très prolongé ou bien à chaud que l'on observe des réactions qui feront l'objet d'une étude à part. L'iodure de méthylmagnésium, par exemple, ne donne aucun dégagement gazeux, ce qui exclut la présence d'oxhydryles dans la molécule. De plus, après les traitements habituels, le corps est retrouvé sans modification : rappelons d'ailleurs qu'il prend naissance sous l'action des organomagnésiens. Il ne renferme donc vraisemblablement aucune des fonctions facilement attaquables avec condensation, telles que les fonctions aldéhydes, cétones, esters, etc. En conséquence, l'oxygène qu'il contient forme, sans doute, un pont oxydique entre deux carbones, de manière à réaliser quelque

---

([1]) X représente un atome d'halogène.

([2]) Jolibois, *Comptes rendus*, 155, 1912, p. 353.

cycle stable, pentagonal par exemple, c'est-à-dire un cycle dérivé du furane.

Quant au squelette carboné, la question se posait de savoir s'il n'avait pas subi quelque remaniement plus ou moins profond. On sait, en effet, avec quelle facilité la structure du rubrène évolue de manière irréversible vers une autre plus stable, celle du pseudorubrène. Rien de semblable ne s'est produit ici, car l'iso-oxyrubrène perd facilement ses deux atomes d'oxygène, sous l'influence de divers réducteurs, en redonnant le rubrène : sa structure se rattache donc à celle de cet hydrocarbure.

Ainsi l'on possède actuellement trois oxydes de rubrène possédant le même enchaînement des carbones que l'hydrocarbure générateur, ce sont : deux dioxydes, oxyrubrène et iso-oxyrubrène, et un monoxyde, le mèt-rubrène (1). Leurs transformations mutuelles sont résumées dans la formule IV.

C^6H^5 C^6H^5 / C^6H^5 C^6H^5

I Rubrène

C^6H^5 C^6H^5 / C^6H^5 O C^6H^5

II Monoxyde (mèt-rubrène)

O / C^6H^5 C^6H^5 / C^6H^5 C^6H^5 / O

III Dioxyde (iso-oxyrubrène)

Oxyrubrène R (O^2) — Isooxyrubrène RO^2 — RO Mèt-rubrène — R Rubrène

IV

La formule de l'oxyrubrène demande encore de nouvelles études pour être précisée, car il est difficile, avec les notations usuelles, de rendre compte

(1) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et L. Enderlin, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1528.

de sa propriété essentielle : dissociation, avec libération d'oxygène. Au contraire, les propriétés des deux autres oxydes forment une base suffisante pour leur faire attribuer, dès maintenant, des formules aptes à expliquer les faits connus. Nous proposons les formules II et III, où les oxygènes se trouvent engagés dans des cycles dihydrofuraniques complexes : on comprend ainsi la stabilité à la chaleur de ces molécules et leur relative insensibilité vis-à-vis du réactif de Grignard. Ces schémas font également ressortir les analogies qui existent effectivement entre les deux oxydes, tant dans leur mode de formation que dans leurs propriétés. Enfin les relations entre ces deux corps et le rubrène (formule I) apparaissent avec évidence.

MINÉRALOGIE. — *Les caractères minéralogiques du minerai de fer oolithique du djebel el Ank (Tunisie méridionale).* Note [1] de M. **Marcel Solignac**.

Depuis la description [2] que M. L. Berthon donna du gîte de minerai de fer oolithique du djebel el Ank (région de Gafsa), des travaux de prospection, effectués par la Compagnie des minerais de fer magnétique de Mokta el Hadid, sous la direction de M. E. Maurin, ont montré : 1° que ce gîte épouse bien la forme du synclinal asymétrique situé entre le djebel el Ank et le djebel Bou Redja ; 2° qu'il est d'âge mésonummulitique ; 3° qu'il comporte une zone minéralisée dont l'affleurement est visible, le long du flanc Nord du synclinal, sur une longueur de plus de 5^{km} avec épaisseur variant de 1^m à 8^m ; 4° qu'au Sud et à l'Ouest, le minerai de fer est remplacé par des dépôts plus ou moins réguliers d'un sable quartzo-gypseux très riche en glauconie avec débris de Squales et des coprolithes très phosphatés et inclus dans des argiles grises manganésifères. *Il y a passage latéral du minerai oolithique au sédiment glauconieux.* Ce minerai présente les particularités minéralogiques suivantes : Le tout-venant présente la consistance d'un sédiment pulvérulent, meuble et perméable. Il se compose d'environ 85 pour 100 d'oolithes, 13 pour 100 de ciment argilo-sableux et 2 pour 100 d'humidité. Sur le flanc Nord du synclinal, à l'extrémité orientale de l'affleurement, la proportion d'oolithes tombe à 72 pour 100 avec 16 pour 100 de ciment argilo-sableux, 10 pour 100 de gypse et 2 pour 100 d'humidité.

---

(1) Séance du 7 juillet 1930.

(2) *L'industrie minérale en Tunisie*, p. 147-150, Tunis, 1922.

Le ciment est constitué par de l'argile ferrugineuse avec beaucoup de quartz détritique et du gypse, celui-ci prédominant dans la partie Est de l'affleurement. On y trouve aussi des dents de Squales transformées en limonite, des coprolithes et des cailloux roulés de silex empruntés à l'horizon siliceux à *Schizaster Meslei* qui fait partie du toit de la formation phosphatée exploitée dans les régions voisines, notamment au djebel Mdilla. Les oolithes sont de forme généralement ellipsoïdale et aplatie; elles présentent fréquemment des « impressions » cupuliformes, rappelant celles que M. L. Cayeux a signalées dans nombre de minerais oolithiques de la France. Au point de vue granulométrique, de nombreuses séries de tamisages ont permis d'établir comme suit le pourcentage moyen des dimensions observées, suivant que les échantillons proviennent de la zone Ouest ou de la zone Est de l'affleurement de la branche septentrionale du synclinal.

	Ouest.	Est.
Au-dessus de 1mm,2	0,22 °/₀	0,00 °/₀
Entre 1mm,2 et 0mm,72	4,95	28,16
Entre 0mm,72 et 0mm,4	52,43	54,64
Entre 0mm,4 et 0mm,1	25,62	12,03
Poussière	16,79	5,17

La composition moyenne du tout-venant, d'après les analyses données par M. L. Berthon, est la suivante : SiO^2, 5,89; Al^2O^3, 5,44; Fe^2O^3, 70,11; MnO^2, 0,87; CaO, 1,70; MgO, 0,35; SO^3, 1,42; P^2O^5, 2,64; As^2O^3, 0,09. Perte au feu, 11,92. Total : 100,43.

La suppression du ciment, par simple lavage, entraîne la disparition d'une grande partie de la silice (quartz) et du silicate d'alumine (argile) et celle du sulfate de calcium (gypse). Il en résulte un enrichissement en fer (moyenne de neuf analyses) : SiO^2, 2,42; Al^2O^3, 2,53; Fe^2O^3, 77,91; FeO, 0,60; MnO^2, 1,02; CaO, 0,79; MgO, 0,57; alcalis : néant; P^2O^5, 1,30; As^2O^3, 0,04; CO^2, 1,23; H^2O (au-dessus de 105°), 11,72. Total : 100,13. L'interprétation de ces résultats, abstraction faite du fer (goethite ou combinaison avec le phosphore, l'alumine, l'arsenic), montre qu'il existe un rapport sensiblement égal à $\frac{2}{3}$ entre le nombre de molécules restantes de Fe^2O^3 et celles de H^2O : le minéral ferrugineux est donc la limonite. Les oolithes sont rouge brun, parfois un peu jaunâtre, ou d'un noir verdâtre; cette dernière couleur, toute superficielle, caractérise des échantillons plus riches en manganèse et non la persistance d'une chlorite inaltérée. La poussière est d'un brun plus ou moins rougeâtre, identique à celle de la stilpnosidérite des gîtes de minerais de fer de la Tunisie septen-

trionale (Nefza). En plaques minces, les grains sont d'un rouge un peu orangé, sauf, parfois, une zone périphérique d'un rouge très foncé. L'aspect est colloïdal avec fentes de retrait radiales. *Il n'y a jamais de noyau central formé d'un minéral autre que le minerai de fer lui-même* et même celui-ci ne constitue jamais de masse nucléaire spécialement différenciée.

Par contre, à la surface de beaucoup de grains, on observe l'existence d'une pellicule d'un bleu gris, nacrée, faisant étroitement corps avec la substance ferrugineuse. C'est dans cette sorte d'enduit qu'est concentrée la plus grande partie du phosphore décelé par l'analyse. Au moyen d'un fort grossissement (800 diamètres), on peut constater qu'il est formé de fibres, soit indépendantes, soit agglomérées en faisceaux palmés. Dans les zones où la coupe est inclinée par rapport à l'axe d'allongement des fibres, la substance (*wavellite*) est microgrenue. Les réactions microchimiques ont indiqué l'abondance du phosphore et du fluor; elles ne se produisent pas avec les grains décortiqués de l'enduit bleu. La mesure de l'angle obtus *mm* d'une section losangique voisine de la base *p* du prisme orthorhombique de la wavellite donne 122°46′ (*mm* calc. = 121°45′). Les fibres sont allongées suivant g^1(010); (clivage) (allongement positif).

	Trouvé.	Données Larsen.
n_p	1,523	1,525
n_g	1,548	1,552
n_m	1,531	1,534
$n_g - n_p$	0,025	0,027
$n_m - n_p$	0,008	0,008
$n_g - n_m$	0,017	0,018

En résumé, le minerai de fer oolithique du djebel el Ank présente les caractères suivants : 1° il est formé d'oolithes sans noyau dérivées, sans doute, d'une chlorite dont il ne subsiste plus trace; 2° la substance ferrugineuse est la *stilpnosidérite*, phase colloïdale de la limonite, avec peu de goethite; 3° les minéraux phosphoreux ou arsenicaux sont disposés en pellicule autour des oolithes, ce qui implique le jeu de phénomènes d'*adsorption* liés à la nature colloïdale du minerai; 4° l'origine première du fer demeure inconnue mais elle est commune aux oolithes et aux dépôts glauconieux, puisque le passage latéral des unes aux autres atteste le synchronisme des deux formations; 5° la transformation des oolithes chloriteuses en oolithes ferrugineuses paraît due à une circulation aquifère dans le dépôt très meuble initial : le minerai actuel constitue encore un horizon hydrologique appréciable.

ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Mesures de l'ionisation, du champ électrique et des atmosphériques au Mont Blanc.* Note [1] de M. **Jean Lugeon**, présentée par M. G. Ferrié.

Grâce à l'initiative du forestier Gut et à l'aide de 14 collaborateurs, j'ai fait, du 3 au 8 septembre 1928, des mesures simultanées de petits ions avec deux aspirateurs Ebert et de champ électrique avec des électromètres bifilaire, unifilaire, Exner, à égaliseur radioactif, aux trois altitudes suivantes : Les Glaciers, 2450^m; Grands Mulets, 3050^m; Observatoire Vallot, 4358^m. Les résultats consignés au tableau ci-contre sont les valeurs moyennes du nombre d'ions par centimètre cube, tirées de deux à cinq observations d'une durée de 20 minutes, faites pendant les heures indiquées. Le champ exprimé en volts par mètre est, aux mêmes heures, la valeur moyenne de 20 à 100 lectures.

Conclusion. — 1° La valeur moyenne journalière du nombre de petits ions + et — par centimètre cube est sensiblement la même aux altitudes de 2450^m et 4358^m. Toutefois il semble que les conditions géologiques de la Station des Glaciers favorisèrent la production des petits ions alors que Vallot situé sur un petit rocher isolé au haut des glaciers fut soustrait à toute influence de cette nature.

2° L'amplitude de la variation journalière de l'ionisation augmente dans des proportions considérables avec l'altitude, dès qu'on dépasse le niveau de 2450^m. Alors qu'à cette altitude les charges diurnes et nocturnes sont sensiblement les mêmes, 2000^m au-dessus, la production d'ions + est trois fois, celle d'ions — six fois plus forte de nuit que de jour.

3° De jour le nombre d'ions des deux signes diminue avec l'altitude; il est deux à quatre fois plus faible à l'altitude de 4358^m qu'à 2450^m. De nuit le phénomène est inversé, l'ionisation aux susdites altitudes est jusqu'à une fois et demie plus forte en haut qu'en bas.

4° De jour et de nuit il y a un excès d'ions + dans les basses altitudes, par contre au delà de 4000^m les ions — semblent prédominer de nuit.

5° Les variations de l'ionisation ne sont pas synchrones en deux postes distants d'environ 3^{km} et séparés par une tranche d'air de 2000^m de hauteur.

6° Dans les deux stations extrêmes, les variations du champ sont sans aucune relation avec l'ionisation.

---

(1) Séance du 7 juillet 1930.

Heures..	3 sept. 20-24.	4 septembre. 24-4.	4-8.	8-12.	12-16.	16-20.	20-24.	5 septembre. 24-4.	4-8.	8-12.	12-16.	16-20.	20-24.
Observatoire Vallot (4358^{m}).													
$\overset{+}{n}$.......											900		6590
$\overset{-}{n}$.......											530		7350
V/*m*....											15	25	110
Grands Mulets (3050^{m}).													
V/*m*....					70	86	64	52	51	51	66	112	34
Les Glaciers (2450^{m}).													
$\overset{+}{n}$.......	4055	3930	5160	5120	2992	2670	5677	6390		5300	5700	3652	4692
$\overset{-}{n}$.......	3610	3055	3230	3560	2730	2890	4079	4515		5140	5440	3120	3620
V/*m*....	1	7	13	27	30	10	35	25		23	29	32	21

Heures..............	6 septembre. 24-4.	4-8.	8-12.	12-16.	16-20.	20-24.	7 septembre. 24-4.	4-8.	8-12.	12-16.
Observatoire Vallot (4358^{m}).										
$\overset{+}{n}$..................			1439	2072	1714	4740				
$\overset{-}{n}$..................			881	922	833	5540	5000	5325	1820	
V/*m*..............	125	175	185	105	20	25		15	25	17
Grands Mulets (3050^{m}).										
V/*m*..............	52	62	68	96	72	32	30	24	30	35
Les Glaciers (2450^{m}).										
$\overset{+}{n}$..................	4710	5267	6160	5100						
$\overset{-}{n}$..................	3360	4118	3405	2820	2505					
V/*m*..............	19	20	16	13	11					

Charge élémentaire admise : $e = 4,77.10^{-10}$ U. E. S.

Valeurs moyennes du nombre d'ions par centimètre cube de jour et de nuit.

	Jour.		Nuit.		Moyenne journalière.		Rapport nuit/jour.	
Observ. Vallot (4358^{m})....	$\overset{+}{n}$ 1988	$\overset{-}{n}$ 1054	$\overset{+}{n}$ 5665	$\overset{-}{n}$ 6080	$\overset{+}{n}$ 3826	$\overset{-}{n}$ 3567	$\overset{+}{n}$ 2,85	$\overset{-}{n}$ 5,76
Les Glaciers (2450^{m})......	$\overset{+}{n}$ 4338	$\overset{-}{n}$ 3700	$\overset{+}{n}$ 5075	$\overset{-}{n}$ 3919	$\overset{+}{n}$ 4707	$\overset{-}{n}$ 3809	$\overset{+}{n}$ 1,17	$\overset{-}{n}$ 1,06

7° Il existe un certain parallélisme entre les variations simultanées du champ électrique à l'altitude de 4358m et 3050m, alors qu'aux mêmes moments, à 2450m, l'électromètre oscille d'une manière quelconque.

8° Le gradient de potentiel moyen est sensiblement le même à Vallot et aux Grands Mulets, alors qu'il est notablement plus faible à la station inférieure des Glaciers.

Les mesures sont en quelque sorte dépourvues de l'influence des facteurs météorologiques pour avoir été faites en période anticyclonique, dans un air relativement calme, à pression barométrique constante. Toutefois, le 6 septembre, vers 16h, un front froid envahit progressivement la vallée de Chamonix et provoqua au contact des masses chaudes qu'il souleva une épaisse couche de brouillard. A son passage aux trois stations on observa à la fois une forte chute de tension et une augmentation de l'ionisation. La vitesse ascensionnelle de ce banc de brouillard fut de 23,5 m/min. A la surface supérieure les ions + furent en excès et à l'intérieur, par contre, l'ionisation tout en augmentant gagna proportionnellement davantage d'ions — que d'ions +.

Les atmosphériques observés à Vallot et au sommet du Mont Blanc au moment du lever et du coucher du soleil présentent sensiblement les mêmes anomalies qu'en plaine. A Vallot la réception T. S. F. nocturne est au moins trois fois plus intense qu'à 2500m. Ce fait est imputable à la conductibilité de l'air qui de nuit est environ cinq fois plus forte à 4358m qu'à 2500m ou au-dessous, d'après mes observations.

La séance est levée à 16h.

E. P.